

Über ein neues Reaktionsprodukt
aus Aceton und Ammoniak:
Acetonin

Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

ERNST MATTER
aus Pieterlen (Bern)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.
1948



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548219_0015

Über ein neues Reaktionsprodukt
aus Aceton und Ammoniak:
Acetonin

Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

ERNST MATTER
aus Pieterlen (Bern)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.

1948

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Erlenmeyer* und Dr. *T. Reichstein*.

Basel, den 9. Dezember 1947.

Prof. Dr. *L. Vonderschmitt*
Dekan.

Herrn *Ernst Matter* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 2. Dez. 1947 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 9. Dez. 1947 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

*Über ein neues Reaktionsprodukt aus Aceton und Ammoniak:
Acetonin*

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Über ein neues Reaktionsprodukt aus Aceton und Ammoniak (Acetonin).

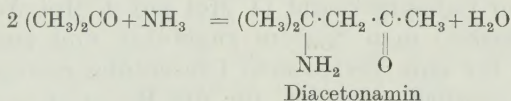
Unsere Kenntnisse über das reaktive Verhalten von Aceton gegenüber Ammoniak werden am besten durch folgende Ausführungen von *Franklin*¹⁾ gekennzeichnet:

In view of the behavior of formaldehyde and acetaldehyde toward ammonia one might expect to find some one or more of the compounds represented by the formulae, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NH}$, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NH}]_3$, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}]_3\text{N}_2$ and $[(\text{CH}_3)_2\text{C}]_6\text{N}_4$, among the products of the action of ammonia on acetone. Apparently, however, none of these compounds has been so prepared. Three definitely characterized compounds, namely, diacetoneamine, triacetonediamine and triacetoneimine have been obtained by the action of ammonia on acetone. These compounds are aldol condensation products derived from acetone.

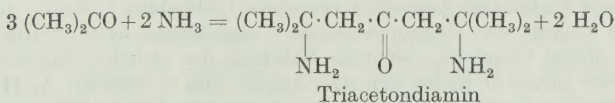
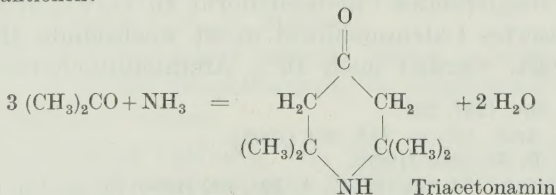
Dieser Notiz ist zu entnehmen, dass die bekannten Reaktionsprodukte nicht den von *Franklin* erwarteten Verbindungen entsprechen.

Die angeführten bekannten Produkte wurden alle erstmals von *Heintz*²⁾ isoliert, nach dessen Angaben Aceton mit Ammoniak in Gegenwart von Calciumchlorid nach folgenden Gleichungen reagiert³⁾.

Hauptreaktion:



Nebenreaktionen:



¹⁾ *E. C. Franklin*, The Nitrogen System of Compounds, N. Y. 1935.

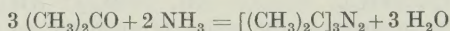
²⁾ *W. Heintz*, A. **174**, 133 (1874); A. **178**, 305 (1875); A. **183**, 276 (1876); A. **189**, 214 (1877); A. **201**, 102 (1880); A. **203**, 336 (1880).

³⁾ Auch *A. E. Everest*, Soc. **115**, 588 (1919) fand, dass Diacetonamin bei der erwähnten Reaktion entsteht.

Führt man die Reaktion zwischen Aceton und Ammoniak bei höherer Temperatur durch, so wird, wie *F. Francis*¹⁾ nachgewiesen hat, Triacetonamin zum Hauptprodukt.

Erwähnt seien in diesem Zusammenhang die Untersuchungen von *Thomae*²⁾, der glaubte, aus Homologen des Acetons und Ammoniak Verbindungen vom *Franklin'schen* Typus der allgemeinen Formel $(R_2C)_3N_2$ erhalten zu haben. *W. Traube*³⁾, der diese Untersuchungen nachprüfte, kam jedoch zum Schluss, dass *Thomae* unreine Homologe des Diacetonamins analysiert hatte.

In der vorliegenden Arbeit wird über Untersuchungen berichtet, in deren Verlauf es gelang, durch Variation der Versuchsbedingungen aus Ammoniak und Aceton eine Verbindung zu gewinnen, die mit Sicherheit formal einem der von *Franklin* erwarteten Produkte entspricht. Die Summenformel $[(CH_3)_2C]_3N_2$ dieses neuen Produktes, das in der folgenden Ausführung Acetonin⁴⁾ genannt wird, kann nach der Gleichung



aus den Komponenten abgeleitet werden⁵⁾.

Bei der Variation der Versuchsbedingungen wurde, von der Annahme ausgehend, dass die zu erwartenden Verbindungen in saurem Medium extrem wasserempfindlich seien, in erster Linie darauf geachtet, dass die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches unter Ausschluss von Wasser und Säuren erfolgt. Es sei erwähnt, dass *Heintz* die von ihm angegebenen Produkte durch Versetzen der Reaktionsmasse mit einer Lösung von krystallwasserhaltiger Oxalsäure in 95-proz. Alkohol isoliert hat.

Des weiteren wurde gegenüber den bisherigen Arbeitsweisen eine grössere Menge von Calciumchlorid (1 Mol auf 4 Mol Aceton bzw. 4 Mol Reaktionswasser) dem System zugeführt und zudem durch intensives Rühren für eine verbesserte Umsetzung gesorgt. Sodann hat es sich als wesentlich erwiesen, für die Reaktion neutral oder schwach sauer reagierendes Calciumchlorid zu verwenden. Da technisches, entwässertes Calciumchlorid meist wechselnde Mengen Calciumoxyd enthält, wurden noch 10% Ammoniumchlorid zur Neu-

¹⁾ *F. Francis*, Soc. **1927**, 2897.

²⁾ *C. Thomae*, Arch. Pharm. **244**, 664 (1906).

³⁾ *W. Traube*, B. **42**, 3298 (1909).

⁴⁾ Da *W. Heintz*, A. **174**, 133 (1874); A. **201**, 102 (1880) für die von ihm als Reaktionsprodukt aus Aceton und Ammoniak erwartete Verbindung $C_6H_{18}N_2$, die er allerdings nicht isolieren konnte, den Namen Acetonin vorgeschlagen hatte, wurde dieser Name für die nach obiger Gleichung erhaltene Substanz der gleichen Summenformel übernommen. In der Literatur findet sich eine Angabe von *G. Städeler*, A. **111**, 305 (1859), der glaubte, bei der Reaktion von Aceton mit Ammoniak bei 100° eine Substanz der Formel $C_6H_{18}N_2$ erhalten zu haben und ihr ebenfalls den Namen Acetonin gab. Die Nachprüfung dieser Versuche durch *W. Heintz*, A. **201**, 102 (1880), zeigte aber, dass Städeler unreines Diacetonamin in Händen hatte.

⁵⁾ Formal entspricht diese Verbindung dem Reaktionsprodukt aus Benzaldehyd und Ammoniak (Hydrobenzamid resp. Amarine) $3 C_6H_5CHO + 2 NH_3 = [C_6H_5CH]_3N_2 + 3 H_2O$.

tralisation zugesetzt. Die Reaktionszeit, deren Ende am Ausbleiben weiterer Ammoniakaufnahme zu erkennen ist, beträgt unter diesen Bedingungen 12 bis 24 Stunden, gegenüber 10 Tagen bei den angeführten Umsetzungen von *Heintz*.

In Abwandlung der beschriebenen Reaktion in Gegenwart von CaCl_2 wurden auch entsprechende Versuche mit Zusatz von CaBr_2 , CaJ_2 , LiCl , LiBr , oder der entsprechenden NH_3 -Komplexe durchgeführt. Dabei zeigte es sich, dass die Ausbeute an Acetonin unverändert bleibt, wenn äquivalente Mengen der neutralen wasserfreien Salze verwendet werden.

Bei den Standardversuchen mit CaCl_2 wurde in 20 Mol Aceton nach Zusatz von 5 Mol neutralisiertem Calciumchlorid in einem geschlossenen Gefäß Ammoniak eingeleitet, wobei ein ständiger NH_3 -Überdruck von 20—30 cm Wassersäule aufrechterhalten wurde. Im Verlauf der Reaktion bilden sich unter Zerfließen des CaCl_2 zwei Schichten. Der Umsatz lässt sich titrimetrisch verfolgen. Zu diesem Zweck wird aus der oberen, CaCl_2 -freien Schicht eine Probe entnommen, mit einer abgemessenen Menge *n.* HCl versetzt, zur vollständigen Hydrolyse der Reaktionsprodukte aufgeköcht und der HCl -Überschuss mit *n.* NaOH zurücktitriert. Nach Beendigung der Reaktion ergibt eine solche Titration einen Verbrauch von 12,5—12,8 cm^3 *n.* HCl pro g Substanz.

Zur Aufarbeitung der Reaktionsmasse wird von der mit NH_3 gesättigten, wässrigen CaCl_2 -Schicht abgetrennt und das flüssige Reaktionsprodukt im Vakuum (12 mm) fraktioniert destilliert. Bei der Wiederholung einer solchen Fraktionierung erhält man zu ca. 85 % der Gesamtmenge eine Fraktion vom Sdp._{12 mm} 55—56°.

Zur Charakterisierung der auf diese Weise isolierten Verbindung wurde das Äquivalentgewicht ermittelt und eine Elementaranalyse durchgeführt. Aus den erhaltenen Werten (siehe experimenteller Teil) lässt sich die Formel $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2$ ableiten.

Der Destillationsvorlauf enthält neben unverändertem Aceton auch Mesityloxyd und Diacetonamin, im Rückstand kann Triacetonamin nachgewiesen werden.

Die Verbindung $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2$, die, wie erwähnt, mit dem Namen Acetonin bezeichnet wird, ist eine farblose, sich schnell gelb verfärbende, mit Wasser, Alkohol, Äther und Petroläther mischbare Flüssigkeit von ziemlich schwachem Geruch. Versetzt man mit der berechneten Menge Wasser, so entsteht ein krystallisiertes Monohydrat vom Smp. 43°. Dieses eignet sich nicht zur Reinigung der Base, da es das Krystallwasser bereits unter sehr milden Bedingungen verliert. Säuren wirken in wässriger Lösung rasch hydrolysierend. In alkalischem Medium ist Acetonin auch in Gegenwart von Wasser relativ

¹⁾ *M. Kohn*, B. **34**, 792 (1901).

beständig; es lässt sich aus der wässrigen Lösung mit festem NaOH unverändert als Öl abscheiden. Unter Luftabschluss ist reines Acetonin auch bei Zimmertemperatur mehrere Wochen unverändert haltbar.

Zur Aufklärung der Konstitution dienten folgende Versuche.

1. Ein Mol Acetonin gibt bei der Hydrolyse mit kalter verdünnter HCl ca. 1 Mol Diacetonamin (II), ca. 1 Mol Aceton und Ammoniak. Aceton wird hierbei aus der sauren Lösung abdestilliert und Diacetonamin im Rückstand als saures Oxalat nachgewiesen.

2. Die Reduktion mit Natrium im Äthylalkohol lieferte je nach den Reaktionsbedingungen zwei verschiedene Diamine.

a) Mit 90-proz. Äthylalkohol entsteht ein Diamin der Formel $C_6H_{16}N_2$ als Hauptprodukt, aus welchem mit Essigsäure-anhydrid ein Diacetylderivat vom Smp. 158° erhalten wurde. Letzteres erwies sich als identisch mit dem Diacetylderivat (VI) des 2,4-Diamino-2-methylpentans (IV), das nach *Kohn*¹⁾ durch Reduktion von Diacetonamin-oxim erhältlich ist.

b) Mit Natrium in absolutem Alkohol entsteht ein Diamin der Formel $C_9H_{22}N_2$ vom Sdp. 12 mm $64\text{--}65^\circ$ als Hauptprodukt. Dieses Diamin erwies sich als 2,4-Diamino- N^4 -isopropyl-2-methylpentan (V). Es gelang uns, diese bisher noch nicht beschriebene Substanz zum Vergleich auf einem zweiten Weg in guter Ausbeute zu erhalten, nämlich durch Reduktion von Diacetonamin in wässrigem Isopropylamin mit amalgamiertem Aluminium. Die Di-Pikrate des auf beiden Wegen dargestellten Amins schmolzen beide bei $206\text{--}207^\circ$, eine Mischprobe zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Vermerkt sei, dass das Diamin V aus dem Versuch mit absolutem Alkohol, wie wir in wiederholten Versuchen fanden, nicht durch weitere Reduktion mit Natrium und Alkohol in das Diamin IV übergeführt werden konnte.

Diese Ergebnisse führen zum Schluss, dass bei der Bildung des Diamins IV das Diamin V nicht als Zwischenprodukt auftritt, sondern je nach den Versuchsbedingungen die Verbindungen IV bzw. V unabhängig voneinander aus Acetonin entstehen. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass das C-N-Skelett der Verbindung V im Acetonin ringgeschlossen, und zwar der Formel I entsprechend vorliegt. Es würde sich demnach beim Acetonin um das 2,2,4,6,6-Pentamethyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyrimidin (I) handeln. Unter Annahme dieser Formel ist verständlich, dass sich als erstes Produkt bei der Reduktion 2,2,4,6,6-Pentamethyl-hexahydro-pyrimidin (III) bildet. Aus diesem Hydrierungsprodukt entsteht bei Anwesenheit von Wasser durch Hydrolyse das Diamin IV, während in wasserfreiem Milieu der Ring in 1,2-Stellung hydrierend zum Diamin V gespalten wird.

Es gelang tatsächlich, auf Grund dieser Arbeitshypothese, bei der Reduktion von Acetonin mit weniger Natrium in absolutem Alkohol bei 70—80° das erwartete Zwischenprodukt (III) in Substanz zu isolieren. Die Verbindung zeigt bei 12 mm den Sdp. 58—60°, als Äquivalentgewicht wurde 78,5 (ber. 78,1) ermittelt. Aus der ätherischen Lösung kann durch Zusatz von Wasser ein Trihydrat, Äquivalentgewicht ber. 105,1; gef. 104,7 vom Smp. 36° erhalten werden. Die Substanz III zeigt zudem in ihrem reaktiven Verhalten die für Hexahydro-pyrimidinverbindungen charakteristischen Eigenschaften. So wurde beobachtet, dass sie durch verdünnte Säuren rasch hydrolysiert wird, während die Hydrolyse mit wässriger NaOH bei 20° nur sehr langsam vor sich geht. Beim Stehen an der Luft wird ein Carbaminat gebildet.

Weiterhin überprüften wir die Übergänge zwischen den verschiedenen erhaltenen Produkten. Über die Beziehungen der Verbindung III zum Diamin IV gaben die Ergebnisse der folgenden Versuche Aufschluss:

1. Es wurde gefunden, dass III bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure zum Diamin IV und Aceton hydrolysiert werden kann.
2. Diese Reaktion ist reversibel. Behandelt man eine Mischung von IV und Aceton mit konz. Schwefelsäure, so erhält man nach der Aufarbeitung III in einer Ausbeute von 85%, ber. auf IV.
3. Mit Essigsäure-anhydrid lässt sich III direkt in das Diacetylderivat VI des Diamins IV überführen.

Die Beziehung der Verbindung III zum Produkt V wird durch einen Reduktionsversuch belegt, bei dem unter den Bedingungen der zuerst durchgeführten Versuche mit Natrium in absolutem Alkohol das Diamin V in einer Ausbeute von 60% erhalten wurde¹⁾.

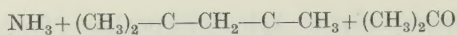
Auf Grund dieser Ergebnisse kann man mit Sicherheit annehmen, dass dem isolierten Produkt aus der Reaktion von Aceton mit Ammoniak von der Summenformel $C_9H_{18}N_2$ die Struktur eines 2,2,4,6,6-Pentamethyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyrimidins (I) zukommt.

Abschliessend sei noch auf Angaben in der Literatur hingewiesen, nach denen bei Reaktionen von Aldehyden mit 1,3-Diaminen Verbindungen sich bilden, die von W. L. C. Veer²⁾ als Hexahydro-pyrimidinderivate charakterisiert wurden, und die ähnliche Eigenschaften aufweisen wie das hier aus dem Acetonin sich bildende Hydrolierungsprodukt III.

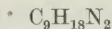
Herrn Prof. H. Erlenmeyer, Vorsteher der anorganischen Anstalt der Universität Basel, sei auch an dieser Stelle für seine wertvollen Anregungen und Ratschläge bestens gedankt.

¹⁾ Daneben entsteht noch etwas IV, dessen Bildung in diesem Fall vermutlich auf gleichzeitige Hydrogenolyse in 1,2- und 2,3-Stellung zurückzuführen ist.

²⁾ W. L. C. Veer, R. 57, 989 (1938).



↑ verd. HCl

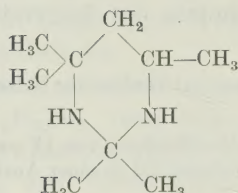


Acetonin, Sdp. 12 mm 55—56°

Monohydrat, Smp. 43°

↓ Na + Alkohol

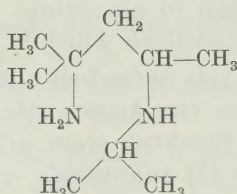
↗ Eg.-anhydrid



III Sdp. 12 mm 58—60°

Trihydrat, Smp. 36°

↓ Na + Alkohol

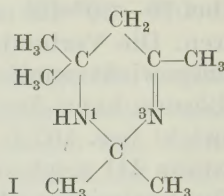


V Sdp. 12 mm 65°

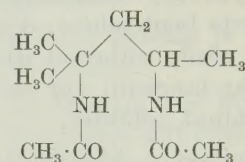
Pikrat, Smp. 206°

↔ verd. HCl oder NaOH + Alkohol
Aceton + H₂SO₄

← Al(Hg)

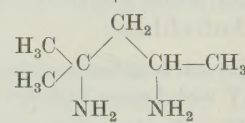


I



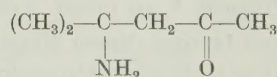
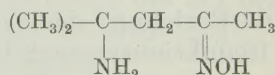
VI

↑ Essigsäure-anhydrid

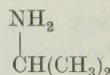


IV Sdp. 12 mm 42—44°

↑



+



Experimenteller Teil.

Acetonin

In einem dicht verschlossenen Dreihalskolben mit Rührer, Gaseinleitungs- und Ableitungsrohr wird unter gutem Rühren in eine Suspension von 600 g gemahlenem CaCl_2 und 60 g NH_4Cl in 1160 g Aceton ein Ammoniakstrom so eingeleitet, dass dauernd ein Überdruck von 20–30 cm Wassersäule aufrechterhalten bleibt. Die Temperatur wird während der ganzen Reaktion durch Kühlung auf 25–27° gehalten. Das CaCl_2 , das zunächst eine zähe, an der Kolbenwandung haftende Masse bildet, ist nach 3 bis 4 Stunden unter Bildung einer zweiten, wässrigen Phase zerfließen. Nach 10–12 Stunden ist die Ammoniakaufnahme beendet, die Gewichtszunahme beträgt dann 655 g. Das

Rührwerk wird nun abgestellt und der oberen, organischen Schicht eine Probe entnommen. Diese Probe (2,02 g) wird mit 30 cm³ n. HCl aufgeköcht und mit n. NaOH zurücktitriert (Methylorange). Es werden 4,1 cm³ verbraucht, woraus sich ein Äquivalentgewicht von 78,0 errechnen lässt. Nun werden die beiden Schichten im Scheidetrichter getrennt und die obere, organische Schicht (1020 g) im Wasserstrahlvakuum (12 mm) destilliert, wobei der Kühler mit einer NaCl-Lösung von -15° C. beschickt wird. Die Destillation ergibt folgende Fraktionen:

bis 50°	—	45 g
50—55°	=	105 g
55—57°	=	788 g
Rückstand	=	40 g
Verlust	=	42 g (NH ₃ und Aceton)
1020 g		

Durch nochmalige Destillation der Fraktionen 50—55° und 55—57° erhält man 840 g Acetonin als schwach gelbe, in Wasser klar lösliche Flüssigkeit vom Sdp. 12 mm 55—56°. Ausbeute 82%, berechnet auf das eingesetzte Aceton.

5,698 mg Subst. gaben 14,688 mg CO₂ und 5,765 mg H₂O

2,271 mg Subst. gaben 0,373 cm³ N₂ (21°, 740 mm)

C₉H₁₈N₂ Ber. C 70,06 H 11,77 N 18,17% Äquiv.-Gew. 77,08

Gef. „, 70,34 „, 11,32 „, 18,57% „, 77,2

Acetonin-Hydrat.

38,5 g Acetonin werden auf 0° gekühlt und mit der für die Bildung des Monohydrats berechneten Menge (4,5 cm³) Wasser versetzt, wobei die Temperatur auf 20° ansteigt. Das Hydrat krystallisiert rasch in derben gelblichen Krystallen. Nach einer Stunde ist die Masse vollkommen erstarrt und schmilzt dann bei 43°. Das Hydrat ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, beim Versetzen mit Petroläther erhält man unter Zerfließen der Krystalle eine wässrige Lösung von Acetonin neben einer Lösung von wasserfreiem Acetonin in Petroläther. Versuche, das Hydrat aus Äther umzukrystallisieren, ergaben Krystalle mit höherem Wassergehalt, während der Äther wasserfreies Acetonin aufnahm. Da beim Trocknen im Wasserstrahlvakuum bereits bei 20° langsam Wasser entweicht, konnte kein Analysenpräparat hergestellt werden.

Hydrolyse von Acetonin.

In eine Mischung von 100 g Acetonin und 100 cm³ Wasser gibt man unter Kühlung 135 g 37-proz. HCl und lässt 24 Stunden stehen. Das gebildete Aceton wird sodann aus der sauren Lösung unter gewöhnlichem Druck abdestilliert. Das Destillat wird mit festem CaCl₂ versetzt, worauf sich zwei Schichten bilden, die im Scheidetrichter getrennt werden. Die obere Schicht erweist sich als Aceton vom Sdp. 56°; Ausbeute 30 g (ber. für 1 Mol 37,7 g). Im Destillationsrückstand wird Diacetonamin durch Versetzen mit wässriger konz. NaOH als Öl abgeschieden und abgetrennt. Es wird sodann einer Lösung von 90 g kryst. Oxalsäure in 500 cm³ Alkohol zugesetzt, worauf sich saures oxalsaures Diacetonamin abscheidet. Rohausbeute 85 g (ber. für 1 Mol 145 g). Nach Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol lag der Smp. bei 124°. Der Mischschmelzpunkt mit einem nach Org. Synth.¹⁾ dargestellten Vergleichspräparat (Smp. 125°) lag bei 124,5°.

Reduktion von Acetonin.

a) Mit Natrium in 90-proz. Alkohol.

100 g Acetonin wurden in 1500 cm³ 90-proz. Alkohol gelöst und allmählich 100 g Natrium zugegeben, wobei die Temperatur durch Kühlung auf 50—60° gehalten wurde. Sobald alles Natrium gelöst war, wurde 200 cm³ Wasser zugegeben und der Alkohol

¹⁾ Org. Synth., Coll. Vol. I, 191, N.Y. 1932.

abdestilliert, worauf sich 2 Schichten bildeten. Das gebildete Amin wird von der konz. NaOH abgetrennt und im Vakuum fraktioniert, wobei folgende Fraktionen isoliert werden.

Sdp._{12 mm} 42—44° = 58 g

Sdp._{12 mm} 44—60° = 5 g

Sdp._{12 mm} 60—65° = 12 g

Die erste Fraktion erwies sich als 2,4-Diamino-2-methyl-pentan (IV), Äquivalentgewicht gef. 59,7, ber. 58,1; farblose an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit.

10 g hiervon wurden mit 30 g Essigsäure-anhydrid versetzt, worauf die Temperatur bis 80° stieg. Die Lösung wurde noch 2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten, das überschüssige Essigsäure-anhydrid sodann im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Essigester umkrystallisiert. Es wurden auf diese Weise 12 g Diacetylderivat (VI) in weissen Nadeln vom Smp. 158° erhalten.

3,725 mg Subst. gaben 8,194 mg CO₂ und 3,265 mg H₂O

2,522 mg Subst. gaben 0,310 cm³ N₂ (21°, 741 mm)

C₁₀H₂₀O₂N₂ Ber. C 59,97 H 10,06 N 13,99%

Gef. „ 60,03 „ 9,81 „ 13,92%

Zum Vergleich wurde das 2,4-Diamino-2-methyl-pentan vom Sdp._{12 mm} 40—45° aus Diacetonamin-oxim dargestellt¹⁾ und daraus ebenfalls eine Diacetylverbindung vom Smp. 158° erhalten. Der Mischschmelzpunkt lag bei 158°.

Die dritte Fraktion konnte als 2,4-Diamino-N⁴-isopropyl-2-methyl-pentan (V), Äquivalentgewicht gef. 77,5; ber. 79,1 identifiziert werden. Sie gab ein Pikrat, das mit dem unten beschriebenen Pikrat von V identisch war.

b) Mit Natrium in absolutem Alkohol.

100 g Acetonin wurden in 1500 cm³ absolutem Alkohol gelöst und unter Rückfluss 120 g Natrium eingetragen. Nach Lösung des Natriums wurden 400 cm³ Wasser zugesetzt und der Alkohol abdestilliert, worauf sich 2 Schichten bildeten. Das entstandene Amin wurde von der Lauge abgetrennt, mit Ätznatron getrocknet und fraktioniert destilliert.

Sdp._{12 mm} 42—50° 10 g

50—63° 8 g

63—65° 72 g

Die erste Fraktion vom Äquivalentgewicht 64,5 enthielt, wie durch Überführung in das Diacetylderivat VI gezeigt wurde, zur Hauptsache 2,4-Diamino-2-methylpentan (IV), Äquiv.-Gew. ber. 58,1. Die zweite Fraktion war eine Mischfraktion vom Äquivalentgewicht 74,3. Die dritte Fraktion ging als farblose, in Wasser und organischen Lösungsmitteln beliebig lösliche Flüssigkeit über. Sie erwies sich, wie im folgenden gezeigt wird, als 2,4-Diamino-N⁴-isopropyl-2-methyl-pentan (V), Äquivalentgewicht gef. 78,9; ber. 79,1.

3,9 g des Diamins wurden in 100 cm³ Alkohol gelöst und 11,5 g Pikrinsäure zugesetzt. Diese löst sich zunächst klar, beim Anreiben krystallisiert das Di-Pikrat. Dieses wird aus Alkohol umkrystallisiert und zeigt dann den Smp. 206—207°, Zersp. 210°. Ausbeute 12 g.

4,239 mg Subst. gaben 6,338 mg CO₂ und 1,746 mg H₂O

2,353 mg Subst. gaben 0,383 cm³ N₂ (24°, 744 mm)

C₉H₂₂N₂, 2 C₆H₃O₇N₃ Ber. C 40,89 H 4,58 N 18,19%

Gef. „ 40,80 „ 4,61 „ 18,31%

Zum Vergleich wurde das Amin V noch auf folgendem Wege synthetisiert. 156 g einer ca. 30-proz. wässrigen Diacetonamin-Lösung, wie sie beim Umsatz von Mesityloxyd mit wässriger NH₃-Lösung und Abdestillieren des überschüssigen NH₃ im Vakuum bei 20° erhalten wird, wurden mit 80 g Isopropylamin versetzt. Die so erhaltene Lösung wurde auf ein frisch bereitetes Gemisch von 30 g Aluminiumgrüss und 1 g HgCl₂ in 150 cm³ Wasser gegossen, sobald in diesem Gemisch eine lebhaft H₂-Entwicklung eingesetzt hatte.

¹⁾ M. Kohn, loc. cit.

Durch Umschütteln und Kühlen wird die Temperatur auf 30° gehalten. Die Hauptreaktion ist nach ca. 1 ½ Stunden beendet, man lässt über Nacht stehen und erwärmt dann kurze Zeit auf 90°. Nun wird vom Al_2O_3 abfiltriert, und aus dem Destillat werden die Amine durch Zusatz von konz. wässriger NaOH abgeschieden, abgetrennt und mit festem NaOH getrocknet. Bei der nachfolgenden Destillation erhält man neben überschüssigem Isopropylamin 45 g des Diamins V vom Sdp. $_{12\text{ mm}}$ 65–67°. Das daraus erhaltene Pikrat zeigte den Smp. 205–207°, Zersp. 210°, der Mischschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen Di-Pikrat lag bei 205–207°.

2, 2, 4, 6, 6-Pentamethyl-hexahydro-pyrimidin (III).

a) Aus Acetonin.

200 g Acetonin werden in 2 Liter absolutem Alkohol gelöst und innert zwei Stunden 150 g Natrium eingetragen. Durch Kühlung wird die Temperatur auf 75° gehalten. Nach beendeter Reaktion wird die erkaltete Masse mit 600 g Eis versetzt und der Alkohol bei 15–20° im Vakuum abdestilliert, worauf sich zwei Schichten bilden. Die entstandenen Amine werden dann sofort von der wässrigen Lauge abgetrennt und im Vakuum fraktioniert. Die Hauptfraktion, 120 g, ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit vom Sdp. $_{12\text{ mm}}$ 58–60°, Äquivalentgewicht 78,5. Diese Fraktion enthält neben III noch Acetonin und V. Zur Isolierung von III werden 100 g dieser Fraktion in 300 cm³ Äther gelöst und mit 23 g Wasser (2 Mol) versetzt. Aus der klaren Lösung krystallisiert beim Abkühlen auf –10° das Trihydrat von III in weissen Krystallen vom Smp. 32°, Ausbeute 87 g. Dieses Trihydrat lässt sich nur bei Gegenwart von wasserfreiem III aus Äther umkrystallisieren. Zur weiteren Reinigung wird deshalb das Trihydrat in Äther gelöst und mit festem KOH entwässert. Diese ätherische Lösung wird sodann mit 2/3 der für das Trihydrat berechneten Menge Wasser versetzt. Das auf diese Weise wiederholt gereinigte Trihydrat zeigt den Smp. 36°. Äquivalentgewicht gef. 104,7; ber. 105,1.

b) Aus Aceton und 2,4-Diamino-2-methyl-pentan (IV).

116 g IV werden in 500 g Aceton gelöst und unter Rühren langsam 50 g konz. Schwefelsäure zugetropft, wobei die Temperatur durch Kühlen auf 30–40° gehalten wird. Nach dreitägigem Stehen wird der weisse Krystallbrei abgesaugt und bei 0° in 200 g 35-proz. NaOH eingetragen, worauf sich zwei klare Schichten bilden. Die obere Schicht wird in Äther aufgenommen, mit festem NaOH getrocknet und destilliert. Neben etwas unverändertem IV erhält man 133 g III vom Sdp. $_{12\text{ mm}}$ 58–60° als farbloses Öl vom Äquivalentgewicht 78,3 (ber. 78,1).

Zur Herstellung des Trihydrats werden 32 g III in 100 cm³ Äther gelöst und mit 3,6 cm³ (1 Mol) Wasser versetzt. Aus der Lösung krystallisieren bei –10° 20 g weisse Nadeln vom Smp. 36°, Äquivalentgewicht 105,0 (ber. für Trihydrat 105,1). Da das Hydrat wie die wasserfreie Base an der Luft ein Carbinat bildet, wird beim Abnutschen nur kurz abgesaugt und der anhaftende Äther sodann bei 0° im Vakuum entfernt. Das Trihydrat zeigt mit dem unter a) beschriebenen keine Smp.-Erniedrigung.

Dem Filtrat werden nochmals 3,6 cm³ Wasser zugesetzt, wobei weitere 18 g Trihydrat erhalten werden. Setzt man nun nochmals die gleiche Menge Wasser zu, so erhält man bereits bei 25° eine ölige Ausscheidung. Eine solche entsteht auch beim Versuch, das Trihydrat aus reinem Äther umzukrystallisieren.

Hydrolyse von III.

10 g III werden mit n. HCl bis zur schwach kongosauren Reaktion versetzt und destilliert. Aus dem Destillat werden mit festem CaCl_2 3,3 g (ber. 3,7 g) Aceton vom Sdp. 56° abgetrennt. Aus dem Destillationsrückstand erhält man durch Versetzen mit festem NaOH zwei klare Schichten. Nach Abtrennen der Lauge und Destillation erhält man 6,5 g IV vom Sdp. $_{12\text{ mm}}$ 40–44°. Äquivalentgewicht 58,7 (ber. 58,1).

Reduktion von III.

50 g III werden in 600 cm³ absolutem Alkohol gelöst und am Rückfluss 50 g Natrium eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wird mit HCl neutralisiert, vom entstandenen NaCl abfiltriert und der Alkohol abdestilliert. Im Rückstand werden die Amine durch Zusatz von NaOH abgetrennt, getrocknet und im Vakuum destilliert. Neben 10 g IV erhält man 30 g V vom Sdp. _{12 mm} 63–65°, Äquivalentgewicht 77,8 (ber. 79,1). Das Di-Pikrat vom Smp. 206° erwies sich als identisch mit dem oben beschriebenen.

Reaktion von III mit Essigsäure-anhydrid.

5 g III werden mit 10 g Essigsäure-anhydrid 15 Minuten am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das überschüssige Essigsäure-anhydrid wird sodann im Vakuum bei 80° entfernt und der Rückstand aus Essigester umkrystallisiert. Man erhält 4,5 g farblose Kristalle vom Smp. 158°. Der Mischschmelzpunkt mit VI zeigt keine Erniedrigung.

Die Mikroanalysen verdanke ich dem mikrochemischen Laboratorium der Chemischen Anstalt.

Über ein neues Reaktionsprodukt aus Aceton und Ammoniak (Acetonin) II¹⁾.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde über Herstellung und Konstitution von Acetonin berichtet. In der vorliegenden Arbeit wird das reaktive Verhalten, speziell die thermische Zersetzung von Acetonin in Gegenwart saurer Katalysatoren beschrieben.

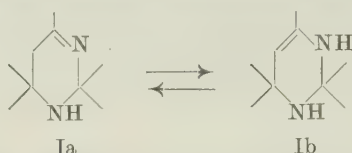
Die Bildung von Acetonin bei der Reaktion von Aceton und Ammoniak wurde gleichzeitig und unabhängig von unserer Arbeit auch von *Bradbury, Hancox* und *Hatt*²⁾ beobachtet. Die von diesen Autoren angeführte Strukturformel stimmt mit der von mir angegebenen überein³⁾.

¹⁾ *E. Matter*, *Helv.* **30**, 1114 (1947).

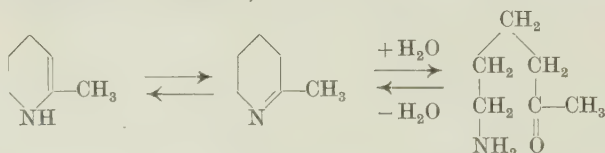
²⁾ *R. B. Bradbury, N. C. Hancox* und *H. H. Hatt*, *Soc.* **1947**, 1394.

³⁾ Die Veröffentlichung von *Bradbury, Hancox* und *Hatt*, loc. cit., vom 19. 12. 46 hat gegenüber meiner ersten Mitteilung die Priorität. Die erste wie die vorliegende Veröffentlichung sind ein Auszug aus meiner Dissertation, Basel 1947. In dieser ist auch Seite 7 die von den erwähnten Autoren in einer Notiz, *Helv.* **31**, 83 (1948), angegebene

Die Konstitutionsformel von Acetonin wurde aufgestellt ohne Berücksichtigung einer möglichen Tautomerie im Sinne der Gleichung:



Eine analoge Verschiebung der Doppelbindung ist bei den in α -Stellung substituierten Tetrahydropyridinderivaten bekannt. So wird das reaktive Verhalten von Δ^2 -Tetrahydro- α -picolin auf Grund folgender Tautomerie erklärt¹⁾:

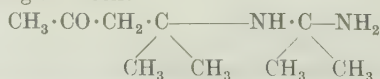


Die Annahme war deshalb naheliegend, dass auch Acetonin tautomer nach Formel Ia und Ib reagieren kann. Das im Folgenden beschriebene Verhalten von Salzen des Acetonins und besonders die anschliessend untersuchte thermische Zersetzung lassen sich tatsächlich nur unter Annahme der Formel Ib befriedigend formulieren.

Versuche zur Herstellung von Salzen des Acetonins zeigten, dass in wasserfreiem Äther ein Dihydrochlorid erhalten werden kann. Dieses sintert bei 95° und spaltet 1 Mol NH_4Cl ab; daneben erhält man eine viscose, in verdünnten Säuren lösliche Masse. Bei der weiteren Untersuchung dieser Reaktion wurde festgestellt, dass Acetonin in Gegenwart saurer Reagenzien wie NH_4Cl oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei 100 – 120° 1 Mol NH_3 abspaltet. Bei Zusatz von CaO kann Acetonin dagegen mehrere Stunden am Rückfluss auf 150 – 160° erhitzt werden, ohne sich zu verändern.

Grössere Mengen der bei der Zersetzung neben NH_3 entstehenden Produkte wurden durch Erhitzen von Acetonin auf 110 – 120° unter Zusatz von 10 % Silikagel (an Stelle der erwähnten sauren Reagenzien)

Literatur von *Patterson* und *McMillan*, Soc. **119**, 267 (1921) mit den Worten zitiert: „Neben diesen Untersuchungen liegen Angaben von *Patterson* und *McMillan* über die Reaktion von Aceton und Ammoniak vor. Diese erhielten aus Aceton und Ammoniak bei Winterkälte eine Substanz der Formel $\text{C}_3\text{H}_{20}\text{ON}_2$ vom Smp. 45° , für welche sie folgende Strukturformel vorgeschlagen haben:

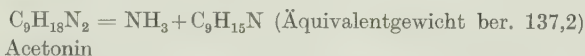


In Wirklichkeit handelt es sich wahrscheinlich um das weiter unten beschriebene Acetonin-Monohydrat.“

¹⁾ A. *Lipp*, A. **289**, 173, 199 (1896); B. **38**, 2471 (1905); A. **409**, 94 (1915).

bei einem Vakuum von ca. 100 mm hergestellt. Nach entsprechender Aufarbeitung (s. Experimenteller Teil) erhält man neben höher-siedenden Produkten eine Fraktion vom Sdp.₁₂ 49–52°, welche ein schwach gelb gefärbtes, in Wasser wenig lösliches Öl darstellt. Die Ausbeute beträgt 20–25% des verwendeten Acetonins; daneben werden ca. 30% einer Fraktion Sdp.₁₂ 115–125° erhalten, der Rest destilliert bei 12 mm über 160°. Alle Fraktionen sind mit Wasser nicht mischbar; sie reagieren stark basisch, lösen sich in verdünnten Säuren und können daraus mit Lauge wieder abgeschieden werden.

Es ist auffallend, dass alle Fraktionen trotz grosser Unterschiede im Siedepunkt praktisch das gleiche Äquivalentgewicht (136–143) besitzen. Dieses deutet auf eine zunächst einheitlich verlaufende Reaktion nach der Gleichung



Es ist anzunehmen, dass in der niedrig siedenden Fraktion das primäre Reaktionsprodukt vorliegt und die höhersiedenden Teile durch sekundäre Kondensation gebildet werden.

Die weiteren Untersuchungen beschränkten sich deshalb auf die Fraktion vom Sdp.₁₂ 49–52°, Sdp.₇₄₅ 159–160°. Die Substanz, welcher die Summenformel $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$ (II) zukommt, färbt sich bei Luftzutritt rasch braun und verharzt in dünner Schicht bereits nach kurzer Zeit vollständig.

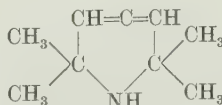
Eine Substanz der Formel $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$ vom Sdp. 158–160° wurde in geringer Menge bereits von *Heintz*¹⁾ als Nebenprodukt bei der Herstellung von Diacetonamin erhalten und als Dehydrotriacetonamin bezeichnet. Die gleiche Substanz erhielten dann auch *Canzoneri* und *Spica*²⁾ durch Kondensation von Aceton mit Acetamid unter Zusatz von ZnCl_2 .

Vorliegende Substanz dürfte mit dem erwähnten Dehydrotriacetonamin identisch sein³⁾; sie liefert wie dieses nur mit H_2PtCl_6 ein beständiges Salz. Von *Heintz* wurde der Schmelzpunkt des Chloroplatinats nicht angegeben; es liegen deshalb nicht genügend Daten

¹⁾ *W. Heintz*, A. **174**, 144, 166 (1874); A. **183**, 276 (1876).

²⁾ *F. Canzoneri* und *G. Spica*, G. **14**, 341 (1884); G. **15**, 1 (1885).

³⁾ Von *W. Heintz*, A. **174**, 166 (1874), wurde für Dehydrotriacetonamin folgende Formel vorgeschlagen:



Die Substanz müsste demnach bei der Reduktion in 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin übergeführt werden. Dieses zum Vergleich nach *E. Fischer*, B. **16**, 1605 (1883) hergestellte Tetramethylpiperidin erwies sich jedoch als nicht identisch mit dem später beschriebenen Reduktionsprodukt V von II, so dass die von *Heintz* vorgeschlagene Formel für Dehydrotriacetonamin nicht bestätigt werden konnte.

vor, um mit Sicherheit zu entscheiden, ob die beiden Substanzen identisch sind. Das von *Canzoneri* und *Spica*¹⁾ beschriebene Komplexsalz mit AuCl_3 , vom Smp. 125° , wurde zwar ebenfalls erhalten, zersetzt sich aber so rasch unter Abscheidung von metallischem Gold, dass es als Analysenpräparat nicht verwendet werden kann.

Die Reduktion von II mit Natrium und Alkohol liefert fast quantitativ ein Amin vom Sdp. $152\text{--}153^\circ$, dessen Hydrochlorid sich durch Extraktion mit siedendem Aceton in zwei Substanzen vom Roh-Smp. 226° (Substanz A, ca. 30 %) bzw. $199\text{--}200^\circ$ (Substanz B, ca. 70 %) zerlegen lässt.

Substanz A.

Das ungereinigte Hydrochlorid vom Smp. 226° schmilzt nach Umkrystallisieren bei $232\text{--}233^\circ$. Mit Natronlauge wird daraus ein Amin $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$ vom Sdp. $152\text{--}153^\circ$ erhalten. Es konnte als 2,2,4,6-Tetramethyl- Δ^3 -tetrahydropyridin (IV) identifiziert werden. Zum Vergleich wurde dieses noch nicht beschriebene Amin auf folgendem Wege synthetisch erhalten.

Vinyldiacetonamin²⁾ (VI) reagiert bei -20° mit 2 Mol CH_3MgJ etwa zu 50 % in der Ketoform und liefert beim Aufarbeiten eine Mischung von unverändertem Vinyldiacetonamin und 2,2,4,6-Tetramethyl-4-oxy-piperidin (VII). Die Reaktion muss bei tiefer Temperatur durchgeführt werden, da z. B. bei 30° das Vinyldiacetonamin mit 2 Mol CH_3MgJ fast ausschließlich in der Enolform unter Abspaltung von CH_4 reagiert und dann beim Aufarbeiten unverändert anfällt. Das Reaktionsprodukt wurde ohne Reinigung weiterverarbeitet. Zur Wasserabspaltung wurde mit 50-proz. Schwefelsäure (konz. Schwefelsäure führt zu Verharzung) 10 Stunden auf 80° erhitzt. Das Amin IV liess sich aus der mit überschüssiger Natronlauge versetzten Reaktionsmasse durch Wasserdampf abtrennen. Es wurde als farbloses Öl vom Sdp. $153\text{--}155^\circ$ isoliert. Die aus diesem Amin erhaltenen Salze — Hydrochlorid und Pikrat — geben mit den entsprechenden aus $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$, welches bei der Reduktion von $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$ (II) erhalten wird, keine Schmelzpunktserniedrigung.

Substanz B.

Die zweite Fraktion des bei der Reduktion von $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$ (II) isolierten Hydrochlorids vom Smp. $199\text{--}200^\circ$ zeigt nach dem Umkrystallisieren den Smp. 205° . Über das Pikrat erhält man das Amin $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$ vom Sdp. $152\text{--}153^\circ$, bei welchem es sich um 2,2,4,6-Tetramethylpiperidin (V) handelt. Dieses kann auch bei der Reduktion von IV mit Natrium und Alkohol erhalten werden.

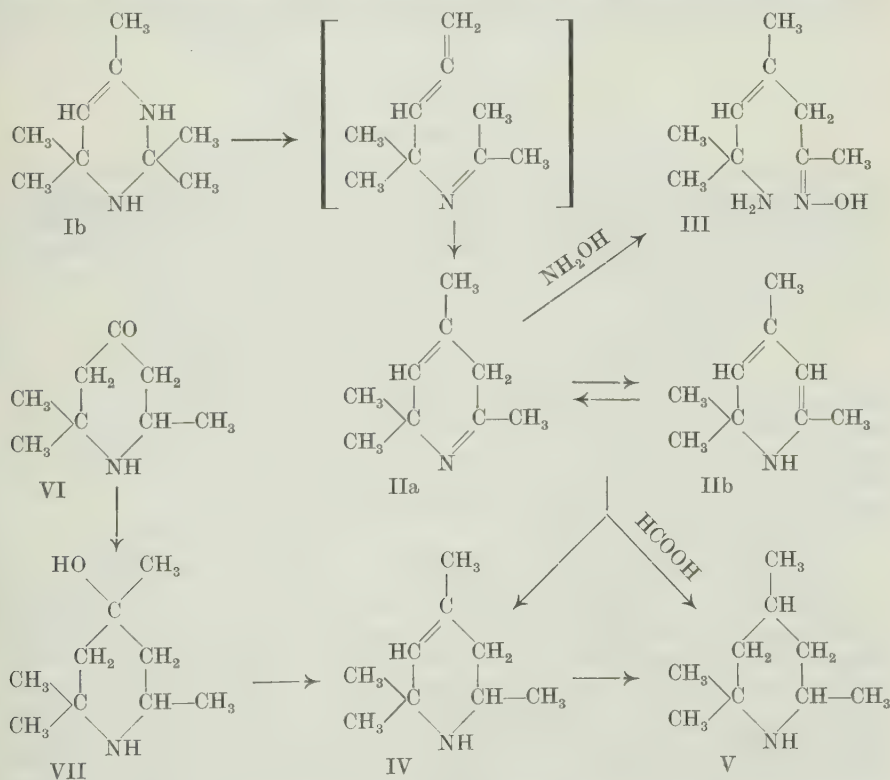
¹⁾ *F. Canzoneri* und *G. Spica*, G. **14**, 341 (1884); G. **15**, 1 (1885).

²⁾ *E. Fischer*, B. **17**, 1793 (1884); *C. Harries*, B. **29**, 522 (1896).

Die Substanz V entsteht auch bei der Behandlung von $C_9H_{15}N$ (II) mit überschüssiger Ameisensäure bei 120° . Die Reaktion verläuft stark exotherm unter lebhafter CO_2 -Entwicklung.

Die Reduktion von $C_9H_{15}N$ (II) mit Zink und Salzsäure lieferte 35% IV.

Da bei der Reduktion von $C_9H_{15}N$ (II) 2,2,4,6-Tetramethyl- Δ^3 -tetrahydropyridin (IV) erhalten wurde, ergibt sich für das Zersetzungsprodukt von Acetonin die Konstitution von 2,2,4,6-Tetramethyl-dihydropyridin, für welches hauptsächlich die Formeln IIa und IIb in Betracht zu ziehen sind. Es liegt somit ein o-Dihydropyridinderivat mit in α -Stellung 2-fach methyliertem C-Atom vor. Im Gegensatz zu den von Karrer¹⁾ und Mitarbeitern hergestellten o-Dihydropyridinderivaten ist die vorliegende Substanz gegen Säuren relativ beständig. Aus einer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure können nach 24 Stunden 90% des Amins unverändert zurückgewonnen werden. Auch aus einer Lösung in Salzsäure, welche eine Stunde gekocht wurde, liessen sich noch 70% der Substanz zurückgewinnen, daneben wurde als Zersetzungsprodukt Mesityloxyd erhalten.



¹⁾ P. Karrer und Mitarbeiter, *Helv.* **19**, 811, 1028 (1936); **20**, 55, 72, 418, 622 (1937); **21**, 223 (1938); **29**, 1152 (1946); **30**, 1146 (1947).

Das bei der Reduktion von IV entstehende 2,2,4,6-Tetramethylpiperidin (V) müsste in zwei stereoisomeren Formen, welche sich durch cis- und trans-Stellung der Methylgruppen am C-Atom 4 und 6 unterscheiden, erhalten werden. Da aber die Reduktion mit Natrium und Alkohol in ähnlichen Fällen häufig nur eines der beiden möglichen cis-trans-Isomeren liefert, ist es nicht überraschend, dass auch im vorliegenden Fall nur eine Form isoliert werden konnte.

Die Substanz $C_9H_{15}N$ (II) reagiert analog wie Δ^2 -Tetrahydro- α -picolin¹⁾ in der Form IIb mit Hydroxylamin unter Aufspaltung des Rings an der 1,2-Doppelbindung. Es entsteht ein Oxim III mit einer freien Aminogruppe. Das Oxim stellt eine in Wasser und Äther leicht lösliche Flüssigkeit vom Sdp.₁₄120° dar. Mit Essigsäureanhydrid wird die Aminogruppe acetyliert, das Acetylderivat wurde in weißen Nadeln vom Smp. 125° erhalten.

Der Mechanismus der Zersetzung von Acetonin lässt sich auf Grund vorstehender Ausführungen nach folgendem Schema erklären.

Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer, Vorsteher der anorganischen Anstalt der Universität Basel, sei auch an dieser Stelle für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen bestens gedankt.

Experimenteller Teil.

Acetonin-di-hydrochlorid.

200 cm³ absoluter Äther werden bei 0° mit wasserfreier HCl gesättigt und langsam unter Rühren bei 0—10° mit 30,85 g Acetonin in 100 cm³ Äther versetzt. Das Hydrochlorid fällt sofort als weisse, pulverige Masse aus. Der Äther wird abgessen, der Rückstand dreimal mit wasserfreiem Äther gewaschen und der anhaftende Äther im Vakuum entfernt. Ausbeute 42,5 g (Theorie 45,4 g). Das Hydrochlorid gibt beim Aufbewahren über Natronkalk dauernd etwas HCl ab und konnte deshalb nicht in analysenreiner Form erhalten werden. Es sintert bei 95°, liefert aber keine klare Schmelze.

10 g des Hydrochlorids werden in einem verschlossenen Kolben 15 Minuten auf 95—100° erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man eine halb feste, braune Masse; diese wird in absolutem Alkohol aufgenommen, filtriert und der Rückstand mit Alkohol gewaschen. Der in Alkohol unlösliche, weisse Rückstand (2,10 g) besteht aus NH_4Cl . Ausbeute ber. 2,35 g. Aus dem Alkohol erhält man nach dem Eindampfen ein zähflüssiges Öl. Dieses löst sich in Wasser. Aus der wässrigen Lösung wird mit NaOH das freie Amin als ölige Masse abgeschieden; sie verharzt an der Luft nach kurzer Zeit.

Zersetzung von wasserfreiem Acetonin in Gegenwart von Silikagel.

1. Unter Atmosphärendruck. 154 g Acetonin werden mit 15 g Silikagel (4 Stunden bei 200° getrocknet) am Rückfluss auf 120—130° erhitzt, wobei lebhaftes Ammoniakentwicklung einsetzt. Die Reaktion ist nach 2 Stunden beendet. Das abdestillierte Ammoniak verbraucht 450 cm³ 2-n. HCl, was 0,9 Mol NH_3 pro Mol Acetonin entspricht. Der Rückstand (153 g inkl. Silikagel) wird im Vakuum (12 mm) fraktioniert. 1. 40—60°, 45 g (Äq.-Gew. 112); 2. 60—110°, 15 g (Äq.-Gew. 130); 3. 110—130°, 32 g (Äq.-Gew. 142); 4. 130—160°, 27 g (Äq.-Gew. 143); Rückstand 34 g (Äq.-Gew. 143). Äq.-Gew. ber. für $C_9H_{15}N$ 137,2, für Acetonin 77,1.

¹⁾ A. Lipp, loc. cit.

2. Unter vermindertem Druck. 200 g Acetonin werden mit 20 g Silikagel (4 Stunden bei 200° getrocknet) in einer mit Fraktionierkolonne versehenen Destillierapparatur bei 100 mm auf 110–120° erhitzt. Mit beginnender NH_3 -Entwicklung destilliert ein Teil des Zersetzungsproduktes und Acetonin ab. Die Kolbentemperatur wird auf 150° gesteigert und zum Schluss bei 12 mm der Rest des Zersetzungsproduktes abdestilliert. Der Kolbenrückstand wird dann noch viermal mit je 200 g Acetonin versetzt und auf die gleiche Weise NH_3 abgespalten. Eine Destillation soll ca. 1 ½ bis 2 Stunden dauern, damit eine möglichst hohe Ausbeute an niedrigsiedenden Produkten erzielt wird. Das Destillat, total 700 g, wird in 1 Liter Petroläther aufgenommen, auf 0° abgekühlt und mit 500 cm³ Wasser versetzt. Es entstehen zwei klare Schichten: im Petroläther befindet sich das Zersetzungsprodukt, während in der wässrigen Schicht die Hauptmenge des unveränderten Acetonins abgetrennt wird. Der Petroläther wird dann noch dreimal mit je 100 cm³ Wasser gewaschen. Aus den vereinigten wässrigen Lösungen wird Acetonin mit NaOH abgeschieden, getrocknet und destilliert. Ausbeute an regeneriertem Acetonin 340 g. Der Petroläther wird mit KOH getrocknet, abdestilliert und der Rückstand im Vakuum (12 mm) fraktioniert: 1. bis 49°, 15 g; 2. 49–52°, 155 g; 3. 52–110°, 25 g; 4. 110–130°, 120 g; Rückstand 35 g; Summe 350 g.

Der Vorlauf bis 49° enthält vorwiegend Mesityloxyd. Die Fraktion vom Sdp.₁₂ 49–52° stellt eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von keton- und aminartigem Geruch dar. Titration mit n. HCl ergibt ein Äquivalentgewicht von 136 (ber. für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$ 137,2). 30 g der Substanz $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$ werden mit 50 cm³ Wasser und 45 g 20-proz. HCl versetzt und die kongosaure Lösung 1 Stunde auf 100° erhitzt. Aus der sauren Lösung werden dann 40 cm³ Wasser abdestilliert, wobei im Destillat 2,5 g eines als Mesityloxyd identifizierten Öls abgetrennt werden können. Aus dem Rückstand lassen sich mit NaOH 20,5 g unveränderte Substanz abscheiden.

Hexachloroplatinat(IV) von $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$ (II).

0,2 g Platinchlorwasserstoffsäure werden in 5 cm³ Alkohol gelöst und bis zur schwach alkalischen Reaktion mit einer alkoholischen Lösung von $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$ versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und zweimal aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält 0,23 g des Chloroplatinats in orangeroten Krystallen vom Smp. 177–180° (Zersetzung).

3,992 mg Subst. gaben 4,659 mg CO_2 und 1,710 mg H_2O

8,054 mg Subst. gaben 0,305 cm³ N_2 (21°, 746 mm)

6,454 mg Subst. gaben 8,036 mg AgCl

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$ Ber. C 31,59 H 4,71 N 4,09 Cl 31,08%

Gef. „ 31,84 „ 4,79 „ 4,32 „ 30,80%

Reduktion von $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$ (II) mit Natrium und Alkohol; $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$ (IV).

In eine Lösung von 100 g $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$ in 2 Liter absolutem Alkohol werden unter Rückfluss bei 80–90° 150 g Natrium eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion versetzt man mit 400 cm³ Wasser, trennt die abgeschiedene wässrige Lauge ab und neutralisiert die alkoholische Lösung mit Salzsäure. Der Alkohol wird abdestilliert und aus der wässrigen Lösung das Amingemisch mit Natronlauge als Öl abgeschieden und getrocknet. Bei der Destillation erhält man 92 g eines farblosen Öls vom Sdp.₇₄₀ 152–153°.

90 g des Amins werden mit konz. Salzsäure neutralisiert und im Vakuum eingedampft. Das Hydrochlorid wird im Soxhlet mit Aceton extrahiert und das Lösungsmittel alle 2 Stunden ersetzt. Man erhält zunächst 6 Fraktionen, welche auf die gleiche Art einzeln nochmals extrahiert werden. Es gelingt auf diese Weise, das Hydrochlorid in eine mit Aceton extrahierbare Fraktion vom Smp. 195–197° (ca. 70%) und eine in Aceton fast unlösliche Fraktion vom Smp. 225–226° (ca. 30%) zu zerlegen.

Salze von $C_9H_{17}N$ (IV).

Hydrochlorid. Das in Aceton unlösliche Hydrochlorid vom Smp. 225—226° wird zweimal aus Alkohol umkrystallisiert; es schmilzt dann bei 232—233°.

3,907 mg Subst. gaben 8,819 mg CO_2 und 3,603 mg H_2O

4,123 mg Subst. gaben 0,295 cm³ N_2 (22°, 734 mm)

0,250 g Subst. gaben 0,2040 g AgCl

$C_9H_{18}NCl$ Ber. C 61,53 H 10,32 N 7,97 Cl 20,18%

Gef. „ 61,60 „ 10,32 „ 8,00 „ 20,19%

Aus dem Hydrochlorid wird mit Natronlauge das Amin IV isoliert. Man erhält dieses als farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit vom Sdp.₇₄₅ 152—154°, welche sich beim Aufbewahren langsam rotbraun färbt. Durch Titration mit n. HCl wird ein Äquivalentgewicht von 139,7 (ber. 139,2) ermittelt.

Pikrat. 2 g IV werden in 50-proz. Alkohol gelöst und mit alkoholischer Pikrinsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Das Pikrat krystallisiert beim Verdünnen mit Wasser aus, es schmilzt, zunächst aus verdünntem Alkohol und dann aus Benzol umkrystallisiert, bei 160—161°.

4,056 mg Subst. gaben 7,272 mg CO_2 und 2,002 mg H_2O

2,720 mg Subst. gaben 0,367 cm³ N_2 (23°, 740 mm)

$C_9H_{17}N, C_6H_3O_7N_3$ Ber. C 48,91 H 5,47 N 15,21%

Gef. „ 48,92 „ 5,52 „ 15,15%

2, 2, 6, 6-Tetramethylpiperidin.

Dieses Amin wurde nach *E. Fischer*¹⁾ erhalten, jedoch wurde das von diesem Autor als Triacetamin bezeichnete ungesättigte Amin nicht mit Sn und HCl, sondern mit Natrium und Alkohol zum Tetramethylpiperidin reduziert. Aus 18 g Triacetamin werden 12 g 2, 2, 6, 6-Tetramethylpiperidin vom Sdp. 147—148° erhalten. Das Hydrochlorid sublimiert bei 280° ohne zu schmelzen. Pikrat, Smp. 178—179° (aus Alkohol).

2, 2, 4, 6-Tetramethyl- Δ^3 -tetrahydro-pyridin (IV).

1. Vinyl-diacetonamin (VI). Zu der von *E. Fischer*¹⁾ und *C. Harries*²⁾ beschriebenen Herstellung aus Diacetonamin und Acetaldehyd ist zu bemerken, dass das nach Org. Synth.³⁾ hergestellte Diacetonamin nur gute Ausbeuten an Vinyl-diacetonamin liefert, wenn das oxalsäure Salz durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol möglichst vollständig von Ammonoxalat befreit wird. Ausbeute aus 350 g oxalsäurem Diacetonamin: 125 g vom Sdp.₁₂ 89—90°; farblose, etwas viskose Flüssigkeit.

2. 4-Oxy-2, 2, 4, 6-Tetramethylpiperidin (VII). 18 g Mg-Späne werden mit 100 cm³ Äther versetzt und langsam eine Lösung von 100 g Methyljodid in 100 cm³ Äther zugegeben. Nach 24 Stunden wird die Lösung auf -20° abgekühlt und unter Rühren eine Lösung von 50 g Vinyl-diacetonamin (0,5 Äquiv. ber. auf CH_3MgJ) in 100 cm³ Äther innert 1 Stunde zugegossen. Die Temperatur wird durch Kühlung auf -20 bis -15° gehalten. Sobald das Vinyl-diacetonamin vollständig zugegeben ist, wird die Masse sehr zäh; gleichzeitig steigt die Temperatur bis 0°. Die Reaktionsmasse wird mit Eis zersetzt, 500 cm³ 50-proz. KOH zugegeben und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen des Äthers mit KOH erhält man durch Destillation im Vakuum 27 g eines Öls vom Sdp.₁₂ 90—94°. Durch Titration mit n. HCl wird ein Äquivalentgewicht von 148 ermittelt (ber. 155,2).

3. 2, 2, 4, 6-Tetramethyl- Δ^3 -tetrahydropyridin (IV). 25 g des oben erhaltenen Reaktionsproduktes werden mit 150 g 50-proz. Schwefelsäure versetzt und 10 Stun-

¹⁾ *E. Fischer*, loc. cit.

²⁾ *C. Harries*, loc. cit.

³⁾ Org. Synth., Coll. Vol. I, S. 191, N.Y. 1932.

den auf 80° erhitzt. Die Lösung wird dann mit überschüssiger Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat lassen sich 5,3 g desamins vom Sdp. 153—155° abtrennen. Neben dem Amin enthält das Destillat noch ca. 3 g Methylalkohol, welcher durch Destillation abgetrennt werden kann.

Das Amin wird mit konz. HCl neutralisiert und das entstandene Hydrochlorid getrocknet. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt es den Smp. 232—234°, mit dem Hydrochlorid von IV erhält man keine Schmelzpunktserniedrigung.

1 g des Hydrochlorids wird mit 10 cm³ 10-proz NaOH versetzt und destilliert, bis das Destillat nur noch schwach alkalisch reagiert. Das Destillat (ca. 5 cm³) wird dann mit alkoholischer Pikrinsäure neutralisiert und das ausgeschiedene Pikrat aus Benzol umkrystallisiert. Smp. 158—159°, Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat von IV 160°.

Salze von C₉H₁₉N (V).

Pikrat. 20 g des bei der Reduktion von II erhaltenen Hydrochlorids vom Smp. 195—197° werden in 100 cm³ Wasser gelöst und mit 20 cm³ 50-proz. KOH versetzt. Aus der Lösung werden 50 cm³ Wasser abdestilliert. Das Destillat enthält das Amin als farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit. Man neutralisiert, ohne das Wasser abzutrennen, mit alkoholischer Pikrinsäure und krystallisiert das ausgeschiedene Pikrat aus Alkohol um. Smp. 182—183°.

3,734 mg Subst. gaben 6,700 mg CO₂ und 2,029 mg H₂O

2,573 mg Subst. gaben 0,352 cm³ N₂ (23°, 745 mm)

C₉H₁₉N, C₆H₃O₇N₃ Ber. C 48,64 H 5,99 N 15,13%

Gef. „ 48,97 „ 6,08 „ 15,46%

Hydrochlorid. 20 g Pikrat von V werden mit 200 cm³ Wasser und 50 cm³ 50-proz. KOH versetzt und die Lösung mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird dann mit verdünnter KOH ausgewaschen, getrocknet und destilliert. Man erhält das Amin als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 152—153°. Äquivalentgew. 140,7 (ber. 141,2).

2 g Amin V werden mit HCl neutralisiert, eingedampft und der Rückstand getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Aceton erhält man das Hydrochlorid in weissen Nadeln vom Smp. 205°.

4,281 mg Subst. gaben 9,522 mg CO₂ und 4,260 mg H₂O

3,919 mg Subst. gaben 0,287 cm³ N₂ (24°, 736 mm)

0,250 g Subst. gaben 0,202 g AgCl

C₉H₂₀NCl Ber. C 60,83 H 11,34 N 7,88 Cl 19,99%

Gef. „ 60,70 „ 11,14 „ 8,15 „ 19,95%

2, 2, 4, 6-Tetramethylpiperidin aus Vinyldiacetonamin.

1 g Hydrochlorid von IV, aus VI hergestellt, wird mit 50-proz. KOH versetzt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird mit festem KOH getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird in 50 cm³ absolutem Alkohol aufgenommen, am Rückfluss zum Sieden erhitzt und 3 g Natrium eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wird mit HCl neutralisiert und der Alkohol abdestilliert. Aus dem Rückstand wird mit Lauge das Amin isoliert und daraus das Hydrochlorid hergestellt. Neben unveränderter Substanz kann durch Krystallisation aus Aceton ein Hydrochlorid vom Smp. 205° erhalten werden, welches mit dem Hydrochlorid von V identisch ist.

Reduktion von C₉H₁₅N (II) mit Zink und Salzsäure.

30 g II werden mit 400 cm³ Wasser und 400 g konz. Salzsäure auf 90° erwärmt und langsam 130 g Zinkstaub eingetragen. Sobald der Zinkstaub gelöst ist, wird mit überschüssiger Natronlauge versetzt und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen des

Äthers mit KOH erhält man bei der Destillation eine Fraktion vom Sdp. 152—153° (Ausbeute 12 g), welche ein Hydrochlorid vom Smp. 226° liefert und mit 2,2,4,6-Tetramethyltetrahydropyridin (IV) identisch ist. Daneben wird eine Fraktion vom Sdp.₁₂ 167—170° als viskoses, in Wasser unlösliches Öl erhalten.

Reduktion von $C_9H_{15}N$ (II) mit Ameisensäure.

30 g $C_9H_{15}N$ (II) werden langsam mit 50 g 85-proz. Ameisensäure versetzt. Unter lebhafter CO_2 -Entwicklung steigt die Temperatur rasch bis 120° und wird ca. 1 Stunde bis zur Beendigung der Gasentwicklung gehalten. Nach dem Abkühlen löst man in Wasser und versetzt mit überschüssiger Natronlauge; die Lösung wird 1 Stunde gerührt und mit Äther extrahiert. Bei der Destillation der im Äther enthaltenen Amine erhält man 12 g vom Sdp. 152—155°, daneben entstehen höhersiedende Produkte, welche nicht weiter untersucht wurden. Die farblose Fraktion vom Sdp. 152—155° liefert ein Hydrochlorid vom Smp. 199—200°. Beim Umkrystallisieren aus Aceton erhält man die Substanz in weissen Nadeln vom Smp. 205°. Dieses Hydrochlorid ist identisch mit dem bei der Reduktion von II mit Natrium und Alkohol erhaltenen Hydrochlorid von V, vom Smp. 205°.

Oxim aus $C_9H_{15}N$ (II).

30 g der Substanz $C_9H_{15}N$ werden in 100 g 50-proz. Methylalkohol gelöst und mit 30 g 30-proz. NaOH versetzt. Zu der Lösung gibt man eine konz. wässrige Lösung von 15 g Hydroxylamin-hydrochlorid und lässt 24 Stunden stehen. Da nach dieser Zeit noch erhebliche Mengen $C_9H_{15}N$ unverändert sind (dieses scheidet sich beim Verdünnen aus), versetzt man nochmals mit 20 g 30-proz. NaOH und 10 g Hydroxylamin-hydrochlorid. Nach 24 Stunden wird der Methylalkohol im Vakuum entfernt, das Oxim mit NaOH als Öl abgeschieden und in Äther aufgenommen. Bei der Destillation erhält man das Oxim III als farbloses Öl vom Sdp.₁₄ 120°. Es löst sich leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaktion. Durch Titration mit n. HCl wird ein Äquivalentgewicht von 172,5 ermittelt (ber. für $C_9H_{18}ON_2$ 170,3).

2 g Oxim werden in 10 cm³ Äther gelöst und mit 3 g Essigsäureanhydrid versetzt. Das Acetylderivat scheidet sich zunächst als Öl ab und wird beim Anreiben fest. Zur Reinigung wird zweimal aus Essigester umkrystallisiert, wobei die Substanz in weissen Nadeln vom Smp. 124—125° erhalten wird.

4,073 mg Subst. gaben 9,311 mg CO_2 und 3,381 mg H_2O

2,784 mg Subst. gaben 0,324 cm³ N_2 (23°, 740 mm)

$C_{11}H_{20}O_2N_2$ Ber. C 62,22 H 9,50 N 13,20%

Gef. „ 62,38 „ 9,29 „ 13,07%

Die Mikroanalysen verdanke ich dem mikrochemischen Laboratorium der Chemischen Anstalt.

Zusammenfassung.

1. Aus Acetonin lässt sich ein Dihydrochlorid darstellen, das bei 100° 1 Mol NH_4Cl abspaltet. Das freie Acetonin zerfällt beim Erhitzen unter Zusatz von NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$ oder Silikagel in 1 Mol NH_3 und ein Amin der Formel $C_9H_{15}N$. Daneben entstehen höher kondensierte Substanzen.

2. Das Amin $C_9H_{15}N$ gibt bei der Reduktion mit Na und Alkohol 2,2,4,6-Tetramethyl- Δ^3 -tetrahydropyridin — das zum Vergleich auf anderem Wege dargestellt werden konnte — neben 2,2,4,6-Tetra-

methyl-piperidin. Mit Hydroxylamin gibt das Amin $C_9H_{15}N$ unter Ringaufspaltung das Oxim eines Aminoketons.

3. Aus diesen Ergebnissen wird für das Zersetzungsprodukt von Acetonin, $C_9H_{15}N$, die Konstitution eines 1,2- bzw. 2,5-Dihydro-2,2,4,6-tetramethylpyridins abgeleitet.

Curriculum vitae

von *Ernst Matter* von Pieterlen (Bern).

Ich wurde am 27. Februar 1914 als Sohn des 1918 verstorbenen Gottfried Matter, gewesener Landwirt, und seiner Gattin Marie, geb. Beyeler, in Pieterlen geboren, wo ich die Primar- und Sekundarschule besuchte. Vom Frühjahr 1929 bis Herbst 1931 besuchte ich die Chemieabteilung des Kant. Technikums Burgdorf und erhielt zum Abschluss das Diplom als Chemiker.

Seit 1931 bin ich in der Firma Sandoz AG., Abteilung Textilhilfsstoffe, als Chemiker-Techniker angestellt. Nachdem ich während 12 Jahren präparative und analytische Arbeiten ausführte, bin ich seit etwa 4 Jahren mit der Leitung einiger Fabrikationsbetriebe beauftragt.

Seit 1944 besuche ich neben meiner Tätigkeit in der Sandoz AG. als Hörer Vorlesungen und Praktika der Herren Proff. Ruggli, Erlenmeyer, Dr. Schlittler, Proff. Wizinger, Kuhn, Huber, Miescher, Buchner, Reinhard, Salin und V. F. Wagner. Das Vorexamen in anorganischer Chemie habe ich im April 1945, dasjenige für organische Chemie im Mai 1946 bestanden. Die Prüfungen in den Nebenfächern Physikalische Chemie, Mineralogie und Nationalökonomie habe ich in der angeführten Reihenfolge im Januar 1946, Mai 1946 und Juni 1947 bestanden.

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer, welchem ich auch an dieser Stelle für sein Interesse und seine wertvollen Ratschläge meinen besten Dank aussprechen möchte.

